

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-136057
 (43)Date of publication of application : 17.05.1994

(51)Int.Cl. C08F 32/06
 G02B 1/04
 H01B 3/30

(21)Application number : 04-285107	(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 30.09.1992	(72)Inventor : OBARA TEIJI MURAKAMI TOSHIHIDE NATSUUME YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 04219634	Priority date : 28.07.1992	Priority country : JP
04269584	11.09.1992	JP

(54) HYDROGENATED CYCLOPENTADIENE RESIN, ITS PRODUCTION AND OPTICAL MATERIAL, MEDICAL MATERIAL, ELECTRICAL INSULATION MATERIAL AND ELECTRONIC PART TREATING MATERIAL MADE FROM THE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin free from cross-linked gelatinous component and having high transparency, low birefringence and excellent light-resistance, moisture resistance, moldability, electrical characteristics and mechanical strength.

CONSTITUTION: The resin having an intrinsic viscosity [η] of 0.1–10dl/g in toluene at 25° C is produced by subjecting monomers composed mainly of a cyclopentadiene compound to linear addition polymerization and hydrogenating at least 90% of the recurring unit originated from the cyclopentadiene compound. The resin is useful as an optical material, medical material, electrical insulation material and material for treating electronic part.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136057

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 32/06	MNV	7242-4J		
G 02 B 1/04		7132-2K		
H 01 B 3/30	Z	9059-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-285107	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成4年(1992)9月30日	(72)発明者	小原 穎二 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社研究開発センター内
(31)優先権主張番号	特願平4-219634	(72)発明者	村上 俊秀 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社研究開発センター内
(32)優先日	平4(1992)7月28日	(72)発明者	夏梅 伊男 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社研究開発センター内
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平4-269584		
(32)優先日	平4(1992)9月11日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 水素添加シクロペンタジエン系樹脂、その製造方法、それからなる光学材料、医療用器材、電気絶縁材料、および電子部品処理用器材

(57)【要約】

【目的】 架橋したゲル状化物を含まず、透明性、低複屈折性、耐光性、耐湿性、成形加工性、電気特性、機械的強度に優れた樹脂を得る。

【構成】 シクロペンタジエン類を主成分とし、線状付加型重合させた樹脂のシクロペンタジエン類由来の繰り返し単位を少なくとも90%以上水素添加してなり、25℃、トルエン中での極限粘度[η]が0.1~1.0d^{1/g}である樹脂を得、これを、光学材料、医療用器材、電気絶縁材料、電子部品処理用器材として用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シクロペニタジエン類の線状付加型重合繰り返し単位を主成分とする重合体の前記繰り返し単位の少なくとも90%以上を水素添加してなり、25℃、トルエン中で測定した極限粘度[η]が0.1~10d₁/gであることを特徴とする水素添加シクロペニタジエン系共重合樹脂。

【請求項2】 シクロペニタジエン類の線状付加型重合繰り返し単位を主成分とする重合体を100℃以上で水素添加反応することを特徴とする請求項1記載の水素添加シクロペニタジエン系樹脂の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の水素添加シクロペニタジエン系樹脂からなる光学材料。

【請求項4】 請求項1記載の水素添加シクロペニタジエン系樹脂からなる医療用器材。

【請求項5】 請求項1記載の水素添加シクロペニタジエン系樹脂からなる電気絶縁材料。

【請求項6】 請求項1記載の水素添加シクロペニタジエン系樹脂からなる電子部品処理用器材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性、低複屈折性、耐光性、耐湿性、低誘電率、低誘電損失、耐薬品性などに優れた水素添加シクロペニタジエン系樹脂、その製造方法、それからなる光学材料、医療用材料、電気絶縁材料、電子部品処理用器材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光学用高分子材料としてポリメタクリル酸メチルやポリカーボネートなどが使用されてきたが、前者は吸水性が大きく、また後者は射出成形品の複屈折が大きいなどの問題を抱えており、ますます高度化する光学用高分子材料に対する要求に応えることが困難になってきている。

【0003】これらの欠点を改良した高分子材料として、例えば、ノルボルネン系モノマーの閉環重合体水素添加物やノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加型共重合体のような熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーが、光ディスク基板など光学材料として優れた特徴を有することが知られている（特開昭60-26024号、特開昭64-24826号、特開昭60-168708号、特開昭61-115912号、特開昭61-120816号など）。

【0004】しかしながら、これらの従来技術では、ノルボルネン系モノマーとしてテトラシクロドデセン類のごとき多環モノマーを使用している。多環モノマー類は製造が必ずしも容易ではない。通常、多環モノマー類はノルボルネン類とジシクロペニタジエン（以下、DCPという）とを加熱下に付加反応させて合成するが、シクロペニタジエン（以下、CPDという）の多量体などの副生成物を多く含むため、蒸留等により精製分離する必

要があり、その精製分離が困難である。そのため、多環モノマー、特にテトラシクロドデセン誘導体は非常に高価であり、工業的に有利でない。また、入手可能なモノマーの種類も限定されている。

【0005】一方、CPDは石油化学工業の中でC₅留分として入手が容易で、通常、DCPとし貯蔵されているものを180℃以上に加熱分解することにより、純度の高いCPDが得られる。CPDはカチオン重合させるなどの方法により、線状重合体が得られ、粘着性付与剤として用いられている（Ann., 447, 110, 1926; Ind. Eng. Chem., 18, 381, 1926; 高分子化学, 19, 734, 1962; 高分子化学, 23, 56, 1966; 特開昭55-65220号など）。しかし、これらの重合体は、概して分子量が小さく、かつ、不飽和結合を多く含むため、極めて空気酸化され易く、その結果、強度が劣化し、溶融しにくくなり、成形材料として用いることができなかった。

【0006】また、この重合体を部分的に水素添加して、耐酸化劣化性を改善できる事も知られている（高分子化学, 19, 734, 1962）が、CPD類の重合体を水素添加することは容易ではなく、極限粘度[η]が0.06d₁/g程度の低分子量のものでさえ、水素添加率は73%程度のものが知られているにどまっており、例えば、光学材料などに要求されるような安定性に優れた重合体は知られていないかった。

【0007】一方、医療用器材は繰り返しの使用によるウイルスの二次感染を防止するために、最近では、使い捨てのものに置き換えられつつある。また、注射薬なども、従来は注射の際に滅菌されたアンプル中から注射器で吸引して用いていたが、最近は、予め注射器中に注射薬を吸入してあるプレフィルドシリンジが流通し、注射後の注射器は廃棄されるようになった。

【0008】プレフィルドシリンジなどを含め、医療用の薬品容器においては、内容物の視認が容易になるように、ある程度以上の透明性が必要である。そのため、従来から、ガラス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等が用いられている。しかし、ガラスは割れることがあり、重く、さらにアルカリイオンなどが溶出することがあり、燃やすのが困難であり、さらに、破片の処理が危険であるなど、使い捨てにするのには困難な場合があった。また、ポリエチレン、ポリプロピレンなどからは、低分子の有機成分が溶出することがあり、ポリ塩化ビニルからは塩素が溶出し、内容物が変質することがあった。

【0009】電気絶縁材料としては、ポリ塩化ビニルやポリエチレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン系樹脂が多く用いられてきた。これらは、高絶縁抵抗、高絶縁破壊電圧、低誘電率などの優れた電気特性や、低吸水性、耐薬品性などに優れているが、耐熱性は不十分であ

り、過酷な条件下では使用できない。また、ポリスチレンは耐アーク性や耐トラッキング性に劣るなどの問題があつた。

【0010】また、優れた電気特性と機械的強度、透明性などを兼ね備え、広く用いられている電気絶縁材料として、ポリエチレンテレフタートがあるが、熱水やアルカリによって加水分解を起こしたり、吸水性が大きいなどの問題がある。

【0011】さらに、プリント基板、積層基板、導電性フィルムなどの複合材料に用いられる絶縁材料として、ポリサルホン、ポリエーテルサルホンなど、耐熱性、透明性に優れた樹脂やエポキシ樹脂、特に耐熱性の要求される用途にはポリイミドがもちいられているが、これらはいずれも吸水性が大きく、導電層との複合の際に、真空蒸着法やスパッター法などの工程を経る必要のある用途では、それらの工程において、樹脂中の水分のために、必要な真空度に上げるのに長時間を要して生産性が悪くなる問題がある。また、エポキシ樹脂やポリイミドは、高周波用として使用するには、誘電率、誘電損失が大きすぎて適さない。

【0012】高周波特性に優れ、耐熱性があり、吸水性が小さい樹脂として、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物や、ノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加型重合のような、多環ノルボルネンモノマーを用いた重合体を電器絶縁材料として使用することが提案されている（特開昭61-120816号など）。しかしながら、前述のように多環モノマーは工業的に使用する上で問題があつた。

【0013】このように、各々の電気絶縁材料には一長一短があり、全ての面で優れた性能を持ち、なおかつ容易に入手できるものは知られていなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、光学材料、医療用器材、電気絶縁材料等に使用できる新規な樹脂の開発を目指して鋭意努力の結果、架橋したゲル状化物を含まず、透明性、低複屈折性、耐光性、耐湿性、成形加工性、機械的強度、耐薬品性などに優れた水素添加C P D系樹脂を開発することに成功し、本発明を完成するに至った。

【0015】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、C P D類の線状付加型重合繰り返し単位を主成分とする重合体の前記繰り返し単位の少なくとも90%以上を水素添加してなり、25℃、トルエン中で測定した極限粘度[η]が0.1~1.0 dl/gである水素添加C P D系樹脂、その製造方法、それからなる光学材料、医療用器材、電気絶縁材料、電子部品処理用器材が提供される。

【0016】（C P D類）本発明で用いるC P D類とはC P Dやそのアルキル置換体をいい、具体例としては、

C P D、1-メチルシクロペンタジエン、2-メチルシクロペンタジエン、2-エチルシクロペンタジエン、5-メチルシクロペンタジエン、5、5-ジメチルシクロペンタジエン、などが挙げられる。

【0017】（単量体組成物）本発明に用いる単量体組成物は、C P D類を1種または2種以上含有するものであり、得られる重合体の耐熱性、柔軟性、成形加工性、機械的強度などの特性を実質的に損なわない、または改善する範囲で、C P D類以外に、C P D類と共に重合可能な単量体を含有していてもよい。C P D類と共に重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブテン、ジペンテン、リモネン、ビニルシクロヘキセン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどのα-オレフィン；ブタジエン、イソブレン、1、3-ペンタジエン、フラン、チオフェンなどの共役ジエン類；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどのビニル芳香族化合物；エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、トリメチレンオキサイド、トリオキサン、ジオキサン、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロロヒドリン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニル-2-ピロリドンなどの複素環含有ビニル化合物類；ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルナジエン、1、3-シクロヘキサジエンなどの環状オレフィンおよびその置換体；などが挙げられる。

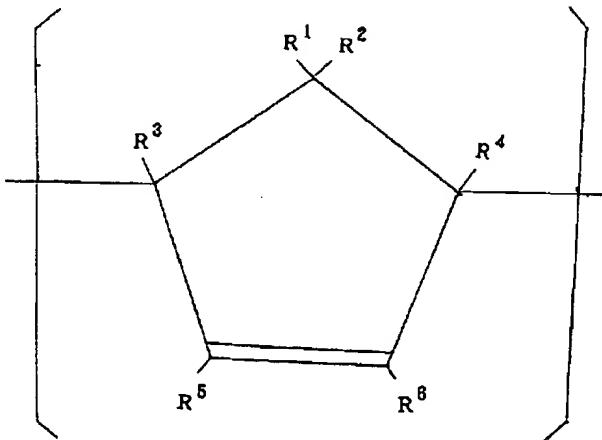
【0018】本発明の水素添加C P D系樹脂の用途などによって、単量体組成物中のC P D類と共に重合可能なC P D類以外の単量体の種類、割合が決められる。一般には、C P D類と共に重合可能なC P D類以外の単量体が環状オレフィンなど以外の場合には、その単量体含有量が多くなると、本発明の水素添加C P D系樹脂の透明性、無色性、低複屈折性が低下する。その観点からは、本発明に用いるC P D系樹脂の重合反応に供する単量体組成物はC P D類を50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、特により好ましくは90重量%以上含有するものである。一方、耐熱性が要求される用途においては、スチレンやノルボルネンなど、共重合することにより、ガラス転移温度が高くなる単量体とC P D類を共重合させることができ好ましく、そのような単量体を好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上、特に好ましくは30重量%以上含有するものである。

【0019】（重合触媒）重合触媒は公知の物が使用でき、具体例としては、A l C l 3、A l B r 3、B F 3、B C l 3、B F 3·O E t 2、T i C l 4、T i B r 4、F

eCl_3 、 FeCl_2 、 SnCl_2 、 SnCl_4 、 $\text{TiCl}_4/\text{C}_{13}\text{CCOOH}$ 、 $\text{SnCl}_4/\text{C}_{13}\text{CCOOH}$ 、 WC_{16} 、 MoC_{15} などのハロゲン化金属； $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ などの Pd 触媒； $\text{HC}\downarrow$ 、 HF 、 $\text{HB}\downarrow$ 、 H_2SO_4 、 H_3BO_3 、 HClO_4 、 CH_3COOH 、 $\text{C}_{13}\text{CCOOH}$ などの水素酸； $\text{TiCl}_4-\text{Et}_3\text{Al}$ などのチーグラー触媒； $\text{TiCl}_4/2\text{-メトキシ-2-フェニルプロパン}$ 、 $\text{TiCl}_4/t\text{-ブタノール}$ 、 $\text{TiCl}_4/1,4\text{-ビス(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン}$ 、 2-フェニル-2-プロパノール など、ルイス酸と開始剤化合物を併用するリビングカチオン重合触媒； などが挙げられる。

【0020】重合触媒の使用量は、単体量組成物に対し、モル比で $0.000001\sim 1$ 倍、好ましくは $0.0001\sim 0.5$ 倍の範囲である。

【0021】(重合反応溶媒) 重合は、通常、溶媒を使



(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 はそれぞれ水素原子またはアルキル基を表す) で表される繰り返し単位を含み、かつCPD類の線状付加型重合繰り返し単位を主成分とし、As o, C., et al., J. Polymer Sci., Part B4, 701 (1966) に記載の麻生の方法に基づいて計算すれば、CPD類の線状付加型重合繰り返し単位中の化学式1で表される繰り返し単位が、20重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上であり、25°C、トルエン中で測定した極限粘度 [η] が $0.1\sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.2\sim 5.0 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.3\sim 2.0 \text{ dl/g}$ のものである。CPD類の線状付加型重合繰り返し単位中の化学式1で表される繰り返し単位の割合は、重合触媒、重合溶媒などによって決まり、コモノマーの存在や重合温度の影響を受けない。極限粘度が小さくなると該重合体の水素添加物の成形品の機械的強度が小さくなり、極限粘度が大きくなると該重合体の水素添加反応が円滑に進行し難くなる。また、本発明で用いるCPD類の重合体は、実質的にゲルを含まず、適当な溶媒に可溶性のものである。ゲルを

用して行われる。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒； ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンなどの炭化水素系溶媒； 塩化メチル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒； などが挙げられ、通常、炭化水素系溶媒、特に、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンが重合ポリマーの溶解性に優れるので、好ましい。

【0022】(重合温度) 重合温度は、通常、-150～100°C、好ましくは-100～50°Cの範囲で行う。

【0023】(重合体) 本発明で用いるCPD類の重合体は、一般式1

【化1】

含むものは水素添加反応を円滑に行えないため好ましくない。

【0024】(水素添加触媒) 水素添加触媒はオレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されているものであれば使用可能であり、例えば、ウィルキンソン錯体、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウムなどや、ケイソウ土、マグネシア、アルミナ、合成ゼオライトなどに、ニッケル、パラジウム、白金等触媒金属を担持させた不均一触媒が挙げられ、中でも、マグネシア、活性アルミナ、合成ゼオライトを担体とした細孔容積 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、また好ましくは比表面積 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の不均一触媒が好ましい。これらの担体は、重合触媒由来の遷移金属や塩素原子を吸着する。さらに、不均一系触媒として、粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 以上のもの、即ち、粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満のものを実質的に含まないものを用いると、濾過による不均一系触媒の除去が容易であるので好ましい。粒径が小さすぎると濾過の際にリークしやすく、また遠心しても除去が困難になり、水素添加CPD系樹脂

中の重合触媒や水素添加触媒の残渣である遷移金属原子量が多くなる。また、リークしないように孔径の小さなフィルターを用いて濾過すると目詰まりを起こしやすく、作業効率が悪い。

【0025】ニッケル、パラジウム、白金などの担持型触媒を使用して水素添加反応を行う場合、イソプロピルアルコールなどのアルコール類を少量添加して反応性を高めることができる。添加量は溶液100部当たり0.5~5部、好ましくは1~3部である。

【0026】(水素添加反応溶媒) 本発明で用いるCPD系重合体の水素添加反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、炭化水素系溶媒が好ましく、その中でも生成するCPD系樹脂の溶解性に優れた環状炭化水素系溶媒が特に好ましい。具体例としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、n-ペタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロルエタン等のハログン化炭化水素等が挙げられ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。溶媒を使用する場合は、CPD系重合体1重量部に対する溶媒の使用量は、0.8~20重量部、好ましくは1~10重量部である。

【0027】通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応溶液にそのまま、水素添加触媒等を添加して、反応させればよい。

【0028】(水素添加反応温度) 本発明においては、水素添加反応の温度は、100°C以上、好ましくは120~300°C、さらに好ましくは140~250°Cである。温度が低すぎると、水素添加反応が進行し難く、水素添加率が十分に高くならない。温度が高すぎると、CPD類の重合体が熱劣化し、また、操作が困難になる。

【0029】(水素圧力) 水素添加反応の水素圧力は特に制限は無いが、通常、10~200kg/cm²、好ましくは20~150kg/cm²、さらに好ましくは30~100kg/cm²である。

【0030】(触媒の除去) 水素添加反応終了後の触媒の除去は遠心、濾過などの常法に従って行えばよい。遠心方法や濾過方法は用いた触媒が除去できる条件であれば、特に限定されない。濾過による除去は簡便かつ効率的であるので好ましい。濾過する場合、加圧濾過しても吸引濾過してもよく、また、効率の点から、ケイソウ土、バーライトなどの濾過助剤を用いることが好ましい。前述の水素添加触媒の担体等の、重合触媒に由来する遷移金属原子に対する吸着剤を濾過助剤として用いてもよい。

【0031】(水素添加CPD系樹脂) 本発明の水素添加CPD系樹脂の水素添加率、すなわち、全CPD類の線状付加型繰り返し単位に対して、水素添加されたCPD類の線状付加型繰り返し単位の割合は、水素圧、反応温度、反応時間、触媒濃度などを変えることによって任

意に調整することができる。水素添加率は、90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上である。水素添加率が低い場合は、空気酸化に対する安定性が十分でなく、特に光学材料に要求される無色透明性を保持する事が難しい。しかし、CPD類に代えてDCCP類の線状付加型繰り返し単位を有する樹脂に比べて、主鎖に近い位置の二重結合が水素添加により飽和するので、水素添加の効果が大きい。

【0032】通常、CPD類以外の単量体量に由来する繰り返し単位については、CPD類の線状付加型繰り返し単位と同じ割合で水素添加される。しかし、フェニル基が存在する場合、選択的にフェニル基を水素添加せずに残すことができる。そのため、フェニル基のみの水素添加率については、必ずしも上記の水素添加率に合致する必要はない。

【0033】本発明の水素添加CPD系樹脂の分子量範囲は、25°C、トルエン中で測定した極限粘度[η]が0.1~1.0dl/g、好ましくは0.2~5dl/g、さらに好ましくは0.3~2dl/gである。極限粘度が小さ過ぎると成形品の機械的強度が小さくなり、極限粘度が大き過ぎると、溶融粘度が高く、成形が困難になる。

【0034】本発明の水素添加CPD系樹脂は、非晶質、透明性、低複屈折性、電気絶縁性に優れ、通常、70°C以上のガラス転移温度(以下、Tgという)を有し、低吸湿性で、機械的強靭性も有している。

【0035】(成形加工) 本発明の水素添加CPD系樹脂は、周知の方法、例えば、射出成形、押し出し成形、圧縮成形、キャスト成形、インフレーション成形、プロ一成形、などによって成形加工することができる。

【0036】(添加物) 本発明のCPD系付加型重合体水素添加物には、所望により、各種添加剤を添加してもよい。用いられる添加剤としては、例えば、フェノール系やリン系などの酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、ゴム質重合体、石油樹脂、異種熱可塑性樹脂などがある。また、成形性、物性などを改良する目的で、例えば、ガラスファイバー、カーボンファイバーなどの纖維状充填剤；シリカ、アルミナ、タルク、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどの微粒子状充填剤；テトラキス[2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エチルプロピオネート]メタン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの酸化防止剤；などの他、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、顔料、染料、アンチブロッキング剤などを添加しても良い。一般に、CPD系付加型重合体水素添加物からの溶出をさけるため、これらの添加剤は、分子量の大きいものほど好ましく、また、添加量が少ないほど好ましい。

【0037】溶液流延法でシートを形成する場合には、表面粗さを小さくするため、レベリング剤の添加しても

よい。レベリング剤は、例えば、ふつ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコーン系レベリング剤など、塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性の良いものが好ましい。

【0038】また、本発明の熱可塑性樹脂に添加剤を添加する場合、目的に応じた範囲で添加する。例えば、添加剤を添加すると、一般に透明性が低下するが、薬品容器に成形する場合などには内容物の量や状態が確認できる程度の透明性が必要であり、そのため必要とされる光線透過率は、2mm厚さの成形板を用い、波長領域400~700nmの範囲で測定して、通常40%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上である。同様に、光学材料として使用する場合の光線透過率は、波長400~830nmで測定して、通常80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である。また、添加剤は電気特性にも影響する。電気絶縁材料として使用する場合には、体積固有抵抗値は $10^{16}\Omega\text{cm}$ 以上、好ましくは $5 \times 10^{16}\Omega\text{cm}$ 以上、誘電率は 10^2Hz 、 10^6Hz 、 10^9Hz の周波数のいずれにおいても3以下、好ましくは2.5以下、誘電正接は 10^2Hz 、 10^6Hz 、 10^9Hz の周波数のいずれにおいても 10^{-3} 以下、好ましくは 7×10^{-4} 以下である。

【0039】(用途) 本発明の水素添加CPD系樹脂は、光学材料を始めとして各種成形品として広範な分野において有用である。例えば、光学材料；医療用器材；電気絶縁材料；電子部品処理用器材；受光素子用窓などの電子部品用途；窓、機器部品、ハウジングなどの構造材料や建材；パンパー、ルームミラー、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、インストルメントパネルなどの自動車用器材；スピーカーコーン材、スピーカー用振動素子、電子レンジ用容器などの電器用器材、フィルム、シート、ヘルメットなどの種々の用途に利用できる。

【0040】(光学材料) 本発明の水素添加CPD系樹脂は、透明性、低複屈折性、70℃以上のガラス転移温度(以下、Tgという)を有し、低吸湿性で、機械的強靭性も有しているので、例えば、光ディスク、光学レンズ、光カード、光ファイバー、光学ミラー、液晶表示素子基板、導光板、偏光フィルム、位相差フィルムなどの光学材料として有用である。

【0041】(医療用器材) 本発明の水素添加CPD系樹脂は、薬品、特に、アルコール類、アミン類、エステル類、アミド類、エーテル類、カルボン酸類、アミノ酸類などの極性基を有する薬品の吸着が少なく、また、樹脂中に不純物として含有している有機物などが染み出しが少ないので、薬品と接触しても変質させることができない。さらに、前述のような方法や、樹脂溶液を酸性水と純水で繰り返し洗浄するなどの方法により、重合触媒

由来の遷移金属原子や水素添加触媒金属の残留量を下げ、これらの残留量を1ppm以下にすることができるので、医療用器材として用いることができる。

【0042】本発明の医療用器材としては、例えば、注射用の液体薬品容器、アンプル、プレフィルドシリンジ、輸液用バッグ、固体薬品容器、点眼薬容器、点滴薬容器などの液体または粉体、固体の薬品容器；食品容器；血液検査用のサンプリング用試験管、採血管、検体容器などのサンプル容器；注射器などの医療器具；メスや鉗子、ガーゼ、コンタクトレンズなどの医療器具などの滅菌容器；ビーカー、シャーレ、フラスコ、試験管、遠心管などの実験・分析器具；医療検査用プラスチックレンズなどの医療用光学部品；医療用輸液チューブ、配管、継ぎ手、バルブなどの配管材料；義歯床、人工心臓、人造歯根などの人工臓器やその部品；などが例示される。特に、長期に渡り、薬品、特に液体薬品を保存する薬ビン、プレフィルドシリンジ、密封された薬袋、点眼用容器、アンプル、バイアル、点眼薬容器などにおいては、従来の樹脂製のものに比較して、透明性、物理的性質などのほかに、樹脂から溶出する不純物等がなく、耐薬品性に優れ、また、薬品を吸着しないので、薬品の変質が少ないという好ましい性質を有する。

【0043】(電子部品処理用器材) 本発明のCPD系重合体水素添加物は、物理的性質などのほかに、樹脂から溶出する不純物等が実質的になく、また、電子部品処理用に用いられる薬品の多く、特に、硫酸を除くほとんどの強酸に対して耐性を有することから、電子部品処理用器材として、好ましい性質を有する。

【0044】電子部品処理用器材とは、(A)IC、LSIなどの半導体やハイブリッドIC、液晶表示素子、発光ダイオードなどの電子部品と接触する器材、(B)ウェハ、液晶基板、これらに透明電極層や保護層などを積層したものの製造中間体と接触する器材、及び(C)電子部品の製造工程にいうて製造中間体の処理に用いる薬液や超純水などの処理液と接触する器材をいう。(A)電子部品と接触する器材、(B)電子部品の製造中間体と接触する器材としては、例えば、タンク、トレイ、キャリア、ケース等の処理用、および移送用容器；キャリアテーブ、セパレーション・フィルム等の保護材；などが挙げられる。(C)処理液と接触する器材としては、例えば、パイプ、チューブ、バルブ、ショッパー、流量計、フィルター、ポンプ等の配管類；サンプリング容器、ボトル、アンプル、バッグなどの液用容器類；などが挙げられる。

【0045】(電気絶縁材料) 本発明のCPD系重合体水素添加物は、電気絶縁材料として広範な分野において有用である。例えば、電線・ケーブル用被覆材料や、民生用・産業用電子機器、複写機・コンピューター・プリンター等のOA機器、計器類などの一般絶縁材料；硬

質プリント基板、フレキシブルプリント基板、多層プリント配線板などの回路基板、特に高周波特性が要求される、衛星通信機器用などの高周波回路基板； 液晶基板・光メモリー・自動車や航空機のデフロスタなどの面発熱体などの透明導電性フィルムの基材； トランジスタ・I C・L S I ・L E Dなどの半導体封止材や部品； モーター・コンクター・スイッチ・センサーなどの電気・電子部品の封止材料； テレビやビデオカメラなどのボディ材料； パラボラアンテナ・フラットアンテナ・レーダードームの構造部材； などに好適に用いることができる。

【0046】

【実施例】以下、参考例、実施例、比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例において数平均分子量はトルエンを溶媒とするゲル・ペーミエーション・クロマトグラフィ法によって、極限粘度は25℃のトルエン中で、ガラス転移温度はD S C法によって、レタデーション値は波長830nmのダブルパス法によって測定した。また、C P D類の付加型重合繰り返し単位中の一般式1で表される繰り返し単位の割合は、A s o, C., et al., J. Polymer Sci., Part B 4, 701 (1966) 記載の方法に基づいて計算した。

【0047】参考例1

窒素置換したガラス製反応容器にC P D 10部とトルエン90部を入れ、0℃に冷却した。攪拌しながら、三フッ化ほう素ジエチルエーテル錯体20重量%トルエン溶液1重量部を添加し、そのまま0℃で5時間反応させた。反応溶液を500重量部のイソプロピルアルコールに攪拌しながら入れ、沈澱した重合物を採取し、1 torr以下の減圧下で24時間乾燥して65重量部の無色の樹脂を得た。この樹脂の極限粘度は0.52d l/gであった。また、赤外分光スペクトルから、極限粘度[η]が0.06d l/gの公知のC P D重合体（高分子化学、19, 734, 1962）と同じ骨格構造を有しており、C P Dの線状付加型重合繰り返し単位からなる重合体であることがわかった。また、赤外分光スペクトルにおいては、3040cm⁻¹にH-C=結合、750cm⁻¹にC=C結合に基づく強い吸収が認められ、¹H-NMR（クロロホルム-d₁中、30℃）では5.6ppmに-HC=CH-基の不飽和炭素に結合したプロトン、1~3ppmに飽和炭素に結合したプロトンに基づく吸収が2:4の強度比で観察された。また、1.3~1.8ppm、1.8~2.2ppm、2.2~3.0ppmの吸収は31.9:18.8:49.3であり、C P D類の線状付加型重合繰り返し単位中の一般式1で表される繰り返し単位の割合は、57重量%であった。

【0048】実施例1

参考例1で得た樹脂30重量部をシクロヘキサン70重

量部に溶解し、さらにアルミナ担持ニッケル触媒（触媒1重量部中、ニッケル0.35重量部、酸化ニッケル0.2重量部、細孔容積0.8cm³/g、比表面積300m²/g）1重量部とイソプロピルアルコール2重量部を加え、オートクレーブ中、230℃、水素圧50kg/cm²で5時間反応させた。反応終了後、濾過によってニッケル触媒を除去し、反応溶液を500重量部のイソプロピルアルコールに攪拌しながら入れ、沈澱した重合物を濾取した後、1 torr以下の減圧下で24時間乾燥して27重量部の無色の樹脂を得た。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹、750cm⁻¹の吸収が完全に消失し、¹H-NMRでも5.6ppmのピークが完全に消失し、水素添加率がほぼ100%であることを確認した。極限粘度は0.52d l/g、ガラス転移温度は79℃であった。

【0049】この樹脂を180℃でプレス成形し、厚さ2mm、直径86mmの平板を作成した。板は無色透明であり、光線透過率は波長400~830nmで90.2%以上、レタデーション値は20nm以下であった。また、この樹脂を180℃でプレス成形し、厚さ1.2mm、直径12.5cmの円板を作成した。この円板を用いて測定したところ、樹脂の体積固有抵抗値は5×10¹⁶Ω cm以上、また、10²Hz、10⁶Hz、10⁹Hzの周波数のいずれにおいても、誘電率と誘電正接はそれぞれ、2.34と5×10⁻⁴であった。

【0050】参考例2

三フッ化ほう素ジエチルエーテル錯体20重量%トルエン溶液1重量部の代わりに六塩化タンクステン1重量%トルエン溶液5重量部を用いる以外は参考例1と同様に、無色の樹脂85重量部を得た。極限粘度は0.78d l/g、赤外分光スペクトルでは、3040cm⁻¹にH-C=結合、750cm⁻¹にC=C結合に基づく強い吸収が認められ、¹H-NMR（クロロホルム-d₁中、30℃）では5.6ppmに-HC=CH-基の不飽和炭素に結合したプロトン、1~3ppmに飽和炭素に結合したプロトンに基づく吸収が2:4の強度比で観察された。また、1.3~1.8ppm、1.8~2.2ppm、2.2~3.0ppmの吸収は26.6:23.8:49.6であり、C P D類の線状付加型重合繰り返し単位中の一般式1で表される繰り返し単位は53重量%であった。

【0051】実施例2

参考例1で得た樹脂の代わりに参考例2で得た樹脂を用いる以外は実施例1と同様にして、25重量部の無色の樹脂を得た。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹および750cm⁻¹の吸収が完全に消失し、¹H-NMRスペクトルでも5.6ppmの吸収が完全に消失し、水素添加率がほぼ100%であることを確認した。極限粘度は0.76d l/g、ガラス転移温度は81℃であった。

【0052】さらに、この水素添加CPD系樹脂10重量%シクロヘキサン溶液を原子吸光分析により分析した結果、樹脂中のタンゲステン原子量は0.05 ppm（検出限界）以下、ニッケル原子量は0.01 ppm（検出限界）以下であった。また、この水素添加CPD系樹脂100mgをドーマン燃焼装置で燃焼させ、5mlの純水に吸収させ、イオンクロマトグラフィーで分析した結果、塩素原子量は0.02 ppm（検出限界）以下であった。

【0053】この水素添加CPD系樹脂17重量部に0.008重量部の老化防止剤（チバガイギー社製、イルガノックス1010）を添加し、2軸押出機（東芝機械社製TEM-35B、スクリュー径37mm、L/D=32、スクリュー回転数250 rpm、樹脂温度215°C、フィードレート10kg/時間）で押し出し、ペレットとした。

【0054】このペレットを用いて、射出成型（型締め圧350トン、樹脂温度225°C、金型温度70°C）し、直径200mm、高さ130mm、平均厚み3mmの円筒状の透明な容器と、厚さ2mm、直径86mmの試験片を作成した。

【0055】厚さ2mmの試験片は無色透明であり、光線透過率は波長400~830nmで90.3%以上、レタデーション値は20nm以下、濁度は0.1%であった。

【0056】LB培地（バクトトリプトン1重量%、イーストエクストラクト0.5重量%、NaCl1重量%、グルコース0.1重量%）の水溶液をpH7.5に調整）に2重量%の寒天を加えて、121°C、30分のスチーム滅菌をしてゲル化させ、固化する前にその300mlを成型した容器にいれ、室温で6時間放置した後、アルミ箔でキャップし、γ線を25kGy照射して滅菌した。処理後、37°Cで3日間保温したが、菌類の増殖は認められなかった。また、処理後の透明容器の外観は良好であり、目視で白濁、割れ、変形は確認されなかった。

【0057】また、試験片をpH9の炭酸ナトリウム水溶液、pH4の塩酸、エタノールに48時間浸漬した後、外観を観察したが変化はなく、濁度、光線透過率にも変化はなかった。

【0058】この試験片を10mm幅に切り、20gを蒸留水中で20分間超音波洗浄した後、40°Cで10時間乾燥した。この20gの試験片を硬質ガラスフラスコに入れ、蒸留水200gを加えた。硬質ガラス製の蓋をして、50°Cで24時間静置して、蒸留水を回収した。

【0059】対照として、硬質ガラスフラスコに蒸留水200gを入れ、硬質ガラス製の蓋をして、同じく50°Cで24時間静置した。

【0060】この2種類の蒸留水の原子吸光法やイオンクロマトグラフィー、燃焼-非分散型赤外線ガス分析法

などによる分析結果の差から、試験片からの溶出量を求めた結果、タンゲステン原子溶出量は0.05 ppm（検出限界）以下、ニッケル原子溶出量は0.01 ppm（検出限界）以下、塩素原子溶出量は0.02 ppm（検出限界）以下、全有機炭素量は2 ppm（検出限界）以下であった。

【0061】上記試験片を日本薬局方第12改正「輸液用プラスチック試験法」に従い溶出物試験を行った。泡立ちは3分以内に消失し、pH差は-0.02、紫外線吸収は0.005、過マンガン酸カリウム還元性物質0.13mlであり、医療用途として適した特性を有していることが分かった。

【0062】参考例3

窒素置換した反応器にCPD90重量部、 α -メチルスチレン10重量部、トルエン300重量部、ニトロメタン100重量部を入れ、0°Cに冷却した。攪拌しながら、濃度1.0重量%のPd (CH_3CN)₄ (BF₄)₂のニトロメタン溶液64重量部を添加し、反応温度を0°Cに保ちながら2時間反応させた。反応溶液を50重量部の濃塩酸を混合した1500重量部のメタノール中に攪拌しながら注ぎ、沈殿した重合体を濾過、回収し、メタノール300重量部で洗浄後、50°Cで1 Torr以下での減圧下で24時間乾燥して68重量部の無色の重合体を得た。

【0063】この重合体の極限粘度は、0.47 dl/gであった。赤外分光スペクトルでは3040 cm⁻¹にH-C=結合、750 cm⁻¹に-C=C-結合、695 cm⁻¹にフェニル基に基づく吸収が認められ、¹H-NMRスペクトルでは6.4~7.1 ppmにフェニル基のプロトン、5.6 ppmに不飽和炭素に結合したプロトン、1~3 ppmに飽和炭素に結合したプロトンに基づく吸収が4:30:66の強度比で観察された。¹H-NMRの強度比からCPDと α -メチルスチレンの組成比はモル比で95:5と計算された。また、1.3~1.8 ppm、1.8~2.2 ppm、2.2~3.0 ppmの吸収は23.5:13.7:62.8であり、CPD類の線状付加型重合繰り返し単位中の一般式1で表される繰り返し単位は47重量%であった。

【0064】実施例3

参考例3で得た重合体60重量部をシクロヘキサン540重量部に溶解し、さらにアルミナ担持パラジウム触媒（E4L1、日揮化学製、パラジウム担持量3重量%）3重量部およびインプロビルアルコール10重量部を加え、オートクレーブ中、140°C、水素圧50 kg/cm²で5時間反応させた。反応終了後、濾過によってパラジウム触媒を除去し、反応溶液を1900重量部のメタノール中に攪拌しながら注ぎ、沈殿した重合体を濾過、回収した。50°Cで1 Torr以下での減圧下で24時間乾燥して55重量部の無色の重合体を得た。

【0065】極限粘度は0.47 dl/g、ガラス転移

温度は89℃であった。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹、750cm⁻¹および695cm⁻¹の吸収が完全に消失し、¹H-NMRスペクトルでも6.4~7.

1ppmおよび5.6ppmの吸収が完全に消失し、フェニル基およびシクロペンテン環の不飽和基ともほぼ100%水素添加されていることが確認された。

【0066】この重合体を200℃でプレス成形し、厚さ2mm、直径86mmの平板、厚さ1.2mm、直径12.5cmの円板を作成した。厚さ2mmの平板は無色透明で強靭であり、光線透過率は波長400~830nmは90.4%以上、レターデーション値は20nm以下であった。また、厚さ1.2mmの円板を用いて測定したこの樹脂の体積固有抵抗値は5×10¹⁶Ωcm以上、誘電率は10²Hz、10⁶Hz、10⁹Hzのいずれの周波数においても2.31、誘電正接も10²Hz、10⁶Hz、10⁹Hzのいずれの周波数においても4×10⁻⁴であった。

【0067】実施例4

CPD90重量部およびα-メチルスチレン10重量部に代えて、CPD60重量部およびスチレン40重量部を使用する以外は実施例3と同様にして重合体78重量部を得た。

【0068】この重合体の極限粘度は、0.55dL/gであった。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹にH-C=結合および750cm⁻¹に-C=C-結合、695cm⁻¹にフェニル基に基づく吸収が認められ、¹H-NMRスペクトルでは6.4~7.1ppmにフェニル基のプロトン、5.6ppmに不飽和炭素に結合したプロトン、1~3ppmに飽和炭素に結合したプロトンに基づく吸収が26:20:54の強度比で観察された。¹H-NMRの強度比からCPDとスチレンの組成比はモル比で65:35と計算された。

【0069】この重合体70重量部をシクロヘキサン630重量部に溶解し、さらに実施例1で用いたアルミナ担持ニッケル触媒3.5重量部およびイソプロピルアルコール10重量部を加え、オートクレーブ中、230℃、水素圧50kg/cm²で5時間反応させた。反応終了後、濾過によってニッケル触媒を除去し、反応溶液を2200重量部のメタノール中に攪拌しながら注ぎ、沈殿した重合体を濾過、回収した。50℃で1torr以下の減圧下で24時間乾燥して64重量部の無色の重合体を得た。

【0070】極限粘度は0.54dL/g、ガラス転移温度は98℃であった。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹、760cm⁻¹および695cm⁻¹の吸収が完全に消失し、¹H-NMRスペクトルでも6.4~7.1ppmおよび5.6ppmの吸収が完全に消失し、フェニル基およびシクロペンテン環の不飽和基ともほぼ100%水素添加されていることが確認された。

【0071】この重合体を200℃でプレス成形し、厚

さ2mm、直径86mmの平板、厚さ1.2mm、直径12.5cmの円板を作成した。厚さ2mmの平板は無色透明で強靭であり、光線透過率は400~830nmで90.3%以上、レターデーション値は20nm以下であった。また、厚さ1.2mmの円板を用いて測定したこの樹脂の体積固有抵抗値は5×10¹⁶Ωcm以上、誘電率は10²Hz、10⁶Hz、10⁹Hzのいずれの周波数においても2.31、誘電正接も10²Hz、10⁶Hz、10⁹Hzのいずれの周波数においても4×10⁻⁴であった。

【0072】実施例5

CPD90重量部およびα-メチルスチレン10重量部に代えて、CPD50重量部、50重量%のイソブチレンのトルエン溶液20重量部およびスチレン40重量部を使用する以外は実施例3と同様にして重合体69部を得た。

【0073】この重合体の極限粘度は、0.53dL/gであった。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹にH-C=結合および750cm⁻¹に-C=C-結合、695cm⁻¹にフェニル基に基づく吸収が認められ、¹H-NMRスペクトルでは6.4~7.1ppmにフェニル基のプロトン、5.6ppmに不飽和炭素に結合したプロトン、1~3ppmに飽和炭素に結合したプロトンに基づく吸収が20:17:63の強度比で観察された。¹H-NMRの強度比からCPDとイソブチレンおよびスチレンの組成比はモル比で57:15:27と計算された。

【0074】この重合体60重量部をシクロヘキサン540重量部に溶解し、さらに実施例1で用いたアルミナ担持ニッケル触媒3.0重量部およびイソプロピルアルコール10重量部を加え、実施例4と同様にして水素添加重合体56重量部を得た。

【0075】極限粘度は0.51dL/g、ガラス転移温度は84℃であった。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹、760cm⁻¹および695cm⁻¹の吸収が完全に消失し、¹H-NMRスペクトルでも6.4~7.1ppmおよび5.6ppmの吸収が完全に消失し、フェニル基およびシクロペンテン環の不飽和基ともほぼ100%水素添加されていることが確認された。

【0076】この重合体を200℃でプレス成形し、厚さ2mm、直径86mmの平板を作成した。板は無色透明で強靭であり、光線透過率は400~830nmで90.5%以上、レターデーション値は20nm以下であった。

【0077】実施例6

CPD90重量部およびα-メチルスチレン10重量部に代えて、CPD90重量部およびジペンテン10重量部を使用する以外は実施例3と同様にして重合体54重量部を得た。

【0078】この重合体の極限粘度は、0.31dL/g

g であった。赤外分光スペクトルでは 3040 cm^{-1} に $\text{H}-\text{C}=\text{結合}$ および 750 cm^{-1} に $-\text{C}=\text{C}-\text{結合}$ に基づく吸収が認められ、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは 5.6 ppm に不飽和炭素に結合したプロトン、 $1\sim3\text{ ppm}$ に飽和炭素に結合したプロトンに基づく吸収が $2.9:7.1$ の強度比で観察された。 $^1\text{H-NMR}$ の強度比から CPD とジペンテンの組成比はモル比で $9.5:5$ と計算された。

【0079】この重合体 50 重量部をシクロヘキサン 540 重量部に溶解し、さらに実施例 1 で用いたアルミニナ担持ニッケル触媒 3.0 重量部およびイソプロピルアルコール 10 重量部を加え、実施例 4 と同様にして水素添加し重合体 43 重量部を得た。

【0080】極限粘度は $0.31\text{ d }1/g$ 、ガラス転移温度は 87°C であった。赤外分光スペクトルでは 3040 cm^{-1} および 760 cm^{-1} の吸収が完全に消失し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでも 5.6 ppm の吸収が完全に消失し、シクロペンテン環の不飽和基およびシクロヘキセン環の不飽和基ともほぼ 100% 水素添加されていることが確認された。

【0081】この重合体を 200°C でプレス成形し、厚さ 2 mm 、直径 86 mm の平板を作成した。板は無色透明で強靭であり、光線透過率は波長 $400\sim830\text{ nm}$ で 90.5% 以上、レターデーション値は 20 nm 以下であった。

【0082】実施例 7

CPD 90 重量部および α -メチルスチレン 10 重量部に代えて、CPD 50 重量部およびノルボルネン 50 重量部を使用する以外は実施例 3 と同様にして重合体 69 重合部を得た。

【0083】この重合体の極限粘度は、 $0.46\text{ d }1/g$ であった。赤外分光スペクトルでは 3040 cm^{-1} に $\text{H}-\text{C}=\text{結合}$ および 750 cm^{-1} に $-\text{C}=\text{C}-\text{結合}$ に基づく吸収が認められ、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは 5.6 ppm に不飽和炭素に結合したプロトン、 $1\sim3\text{ ppm}$ に飽和炭素に結合したプロトンに基づく吸収が $1.8:8.2$ の強度比で観察された。 $^1\text{H-NMR}$ の強度比から CPD とジペンテンの組成比はモル比で $6.6:3.4$ と計算された。

【0084】この重合体 60 重量部をシクロヘキサン 540 重量部に溶解し、さらに実施例 1 で用いたアルミニナ担持ニッケル触媒 3.0 重量部およびイソプロピルアルコール 10 重量部を加え、実施例 4 と同様にして水素添加し重合体 56 重量部を得た。

【0085】極限粘度は $0.46\text{ d }1/g$ 、ガラス転移温度は 165°C であった。赤外分光スペクトルでは 3040 cm^{-1} および 760 cm^{-1} の吸収が完全に消失し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでも 5.6 ppm の吸収が完全に消失し、シクロペンテン環の不飽和基がほぼ 100% 水素添加されていることが確認された。

【0086】この重合体を 200°C でプレス成形し、厚さ 2 mm 、直径 86 mm の平板、厚さ 1.2 mm 、直径 12.5 cm の円板を作成した。厚さ 2 mm の平板は無色透明で強靭であり、光線透過率は波長 $400\sim830\text{ nm}$ で 90.5% 以上、レターデーション値は 20 nm 以下であった。また、厚さ 1.2 mm の円板を用いて測定したこの樹脂の体積固有抵抗値は $5\times10^{16}\Omega\text{ cm}$ 以上、誘電率は 10^2 Hz 、 10^6 Hz 、 10^9 Hz のいずれの周波数においても 2.33 、誘電正接も 10^2 Hz 、 10^6 Hz 、 10^9 Hz のいずれの周波数においても 4×10^{-4} であった。

【0087】実施例 8

窒素置換したガラス製反応容器に CPD 60 重量部と α -メチルスチレン 40 重量部、トルエン 900 重量部を仕込み、 -78°C に冷却した。攪拌しながら、三つ化ほう素ジエチルエーテル錯体の 20 重量%のトルエン溶液 10 重量部を添加し、そのまま -75°C 以下で 5 時間反応させた。反応溶液を 5000 重量部のイソプロピルアルコールに攪拌しながら入れ、沈殿した重合体を濾取したのち、 1 mmHg 以下の減圧下で 24 時間乾燥して 83 重量部の無色の CPD 系線状付加型重合体を得た。

【0088】この重合体の 25°C 、トルエン中で測定した極限粘度は $0.37\text{ d }1/g$ であった。赤外分光スペクトルでは 3040 cm^{-1} に $\text{H}-\text{C}=\text{結合}$ 、および 750 cm^{-1} に $-\text{C}=\text{C}-\text{結合}$ 、 695 cm^{-1} にフェニル基に基づく吸収が見られた。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、 $6.4\sim7.1\text{ ppm}$ にフェニル基のプロトン、 5.6 ppm に不飽和炭素に結合したプロトン、 $1\sim3\text{ ppm}$ に飽和炭素に結合したプロトンに基づくピークが $2.8:1.4:5.7$ の強度比で観察された。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの強度比から、CPD とスチレンの組成比は、モル比で $6.5:3.5$ と計算された。

【0089】参考例 1 で得た重合体の代わりにこの重合体を用いる以外は実施例 1 と同様に水素添加し、 29 重量部の無色の水素添加物を得た。

【0090】赤外分光スペクトルの、 3040 cm^{-1} 、 750 cm^{-1} 、および 695 cm^{-1} の吸収と、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでの、 $6.4\sim7.1\text{ ppm}$ と、 5.6 ppm のピークが完全に消失していることから、この水素添加物の水素添加率が 100% であることを確認した。 25°C 、トルエン中で測定した極限粘度は $0.38\text{ d }1/g$ 、 T_g は 122°C であった。

【0091】また、この CPD 系付加型重合体水素添加物をシクロヘキサンに溶解して分析したところ、ほう素原子量は 0.5 ppm （検出限界）以下、ニッケル原子量は 0.01 ppm （検出限界）以下、塩素原子量は 0.02 ppm （検出限界）以下であった。

【0092】この CPD 系付加型重合体水素添加物を、樹脂温度を 260°C にする以外は参考例 3 と同様にしてペレット化した。

【0093】このペレットを用いて、射出成型（型締め圧350トン、樹脂温度265℃、金型温度100℃）し、実施例2と同じく円筒状の透明な容器と厚さ2mm、直径86mmの試験片を作成した。

【0094】試験片の光線透過率を測定したところ波長400～830nmで90.7%以上で透明性は良好であった。また、濁度を測定したところ0.08%であった。

【0095】実施例1と同様に2重量%の寒天を加えたLB培地300mlを成型した容器に入れ、さらに試験片の1枚を入れた後、アルミ箔でキャップして、120℃、30分のスチーム滅菌を行った。

【0096】処理後、37℃に3日間保温したが、菌類の増殖は認められなかった。処理後の透明容器の外観は良好であり、目視で、白濁、割れ、熱による変形は確認されなかった。

【0097】容器から取り出した試験片から寒天により固化したLB培地を除去した後に測定した濁度は0.1%、また、全光線透過率は89.8%であった。

【0098】また、試験片をpH9の炭酸ナトリウム水溶液、pH4の塩酸、エタノールに48時間浸漬した後も外観に変化はなく、濁度、光線透過率にも変化はなかった。

【0099】試験片を10mm幅に切り、20gを蒸留水中で20分間超音波洗浄した後、40℃で10時間乾燥した。この20gの試験片を硬質ガラスフラスコに入れ、蒸留水200gを加えた。硬質ガラス製の蓋をして、120度で1時間スチーム滅菌し、室温になるまで冷却した後、24時間静置して、蒸留水を回収した。

【0100】対照として、硬質ガラスフラスコに蒸留水200gを入れ、硬質ガラス製の蓋をして、同じく120度で1時間スチーム滅菌し、室温になるまで冷却した後、24時間静置して、蒸留水を回収した。

【0101】この2種類の蒸留水の分析結果の差から試験片からの溶出量を求めた結果、ほう素原子溶出量は0.5ppm（検出限界）以下、ニッケル原子溶出量は0.01ppm（検出限界）以下、塩素原子溶出量は0.02ppm（検出限界）以下、全有機炭素量は2ppm（検出限界）以下であった。

【0102】実施例1と同様に、日本薬局方に従い溶出物試験を行った。泡立ちは3分以内に消失し、pH差は-0.03、紫外線吸収は0.006、過マンガン酸カリウム還元性物質0.13mlであった。

【0103】比較例1

参考例1と同様にして得られたCPD重合体6.0重量部をシクロヘキサン54.0重量部に溶解し、実施例3で使用したと同じパラジウム触媒6重量部を加え、90℃、水素圧50kg/cm²で15時間反応させた。実施例3と同様にして水素添加重合体を回収し、5.3重量部の

重合体を得た。

【0104】極限粘度は0.53dl/g、ガラス転移温度は80℃であった。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹および760cm⁻¹の吸収は、強度低下しているが消失せず、¹H-NMRスペクトルでも5.6ppmの吸収が完全に消失せず、5.6ppmおよび1~3ppmの吸収強度比は5:95の強度比で観察され、水素添加率は81%であった。

【0105】この水素添加CPD系樹脂を実施例2と同様にペレット化しようとしたが、着色と焼けがひどく、ペレット化できなかった。

【0106】この重合体を180℃でプレス成形し、厚さ2mm、直径86mmの平板を作成した。板は強靭であったが、黄色く着色が見られ、外周部では着色が強かった。内周部の比較的淡色な部分の光線透過率は89.0%、レターデーション値は28nm以下であった。この成形板を室温、空气中で3週間放置したところ、強靭性は低下し脆くなっていた。

【0107】比較例2

参考例1のトルエン90重量部に代えてクロロホルム90重量部、三フッ化ほう素ジエチルエーテル錯体20重量%トルエン溶液1重量部に代えて四塩化チタンの10重量%トルエン溶液2.5重量部を使用する以外は参考例1と同様にしてCPD重合体7.1重量部を得た。この重合体の極限粘度は0.07dl/gであった。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹にH-C=結合および750cm⁻¹に-C=C-結合に基づく吸収が認められ、¹H-NMRスペクトルでは5.6ppmに不飽和炭素に結合したプロトン、1~3ppmに飽和炭素に結合したプロトンに基づく吸収が2:4の強度比で観察された。

【0108】参考例1で得た重合体の代わりにこの重合体を使用する以外は実施例1と同様に水素添加して2.7重量部の水素添加重合体を得た。

【0109】極限粘度は0.07dl/g、ガラス転移温度は78℃であった。赤外分光スペクトルでは3040cm⁻¹および760cm⁻¹の吸収が完全に消失し、¹H-NMRスペクトルでも5.6ppmの吸収が完全に消失し、シクロペンテン環の不飽和基がほぼ100%水素添加されていることが確認された。この重合体を180℃でプレス成形し、厚さ2mm、直径86mmの平板を作成しようとしたが、非常に脆く、板の作成は困難であった。

【0110】

【発明の効果】本発明の水素添加CPD系樹脂は、架橋したゲル状化物を含まず、透明性、低複屈折性、耐光性、耐湿性、耐薬品性、成形加工性、電気絶縁性、機械的強度に優れており、光学材料、電気絶縁材料、電子部品処理用器材、医療用器材に適している。